

Family list

2 family member for: **JP7211350**

Derived from 1 application

[Back to JP7211350](#)

1 ELECTROLYTE FOR ELECTROCHEMICAL BATTERY, AND BATTERY

Inventor: NAKANAGA TAKEFUMI; INUBUSHI

Applicant: OTSUKA CHEMICAL CO LTD

AKIYOSHI; (+1)

EC:

IPC: H01M10/40; H01M4/02; H01M4/40 (+4)

Publication info: JP3418446B2 B2 - 2003-06-23

JP7211350 A - 1995-08-11

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-211350

(43)Date of publication of application : 11.08.1995

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

(21)Application number : 06-019978

(71)Applicant : OTSUKA CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 19.01.1994

(72)Inventor : NAKANAGA TAKEFUMI

INUBUSHI AKIYOSHI

TANI MASATO

(54) ELECTROLYTE FOR ELECTROCHEMICAL BATTERY, AND BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide an electrochemical battery such as a secondary battery having excellent charge and discharge efficiency of a negative electrode by obtaining electrolyte for the electrochemical battery whose interfacial coat resistance is small and which has excellent reversibility of charge and discharge of the negative electrode.

CONSTITUTION: Electrolyte for an electrochemical battery containing dialkyl (C=1 to 16) pyrocarbonate and/or dialkyl (C:1 to 16) oxalate as a main component or an additive of the electrolyte and the electrochemical battery using it, are provided.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.01.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3418446

[Date of registration] 11.04.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-211350

(43)公開日 平成7年(1995)8月11日

(51)Int.Cl.⁶

H 0 1 M 10/40

識別記号

序内整理番号

A

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数3 F D (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平6-19978

(22)出願日 平成6年(1994)1月19日

(71)出願人 000206901

大塚化学株式会社

大阪府大阪市中央区大手通3丁目2番27号

(72)発明者 中長 偉文

徳島県徳島市川内町加賀須野463 大塚化

学株式会社徳島研究所内

(72)発明者 犬伏 昭嘉

徳島県徳島市川内町加賀須野463 大塚化

学株式会社徳島研究所内

(72)発明者 谷 真佐人

徳島県徳島市川内町加賀須野463 大塚化

学株式会社徳島研究所内

(74)代理人 弁理士 田村 巖

(54)【発明の名称】 電気化学電池用電解液及び電池

(57)【要約】

【目的】 界面被膜抵抗が小さく、負極の充放電可逆性に優れた電気化学電池用電解液を提供し、優れた負極の充放電効率を有する二次電池等の電気化学電池を提供する。

【構成】 電解液の主成分もしくは添加剤としてジアルキル (C = 1 ~ 16) ピロカーボネート及び／又はジアルキル (C = 1 ~ 16) オキサレートを含有せしめてなる電気化学電池用電解液及びそれを用いた電気化学電池。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 電解液の主成分もしくは添加剤としてジアルキル (C = 1~16) ピロカーボネート及び／又はジアルキル (C = 1~16) オキサレートを含む電気化学電池用電解液。

【請求項2】 プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン及びジオキソランから選ばれる少なくとも1種と塩の溶液に、ジアルキル (C = 1~16) ピロカーボネート及び／又はジアルキル (C = 1~16) オキサレートを添加して成る電気化学電池用電解液。

【請求項3】 請求項1又は2の電解液を用いた電気化学電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は電気化学電池用電解液及びその電解液を使用した電気化学電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、電気化学電池用電解液としてはプロピレンカーボネートやエチレンカーボネート等のエステル類とジメトキシエタンやテトラヒドロフラン等のエーテル類の混合液にアルカリ金属塩類を添加した溶液が用いられている。

【0003】 従来の電解液は非水系電解液としては優れた伝導度を有しているものの、電極活物質に対する化学的安定性並びにレドックス安定性、充放電の繰返しに伴う電気化学的安定性に問題がある。

【0004】 特にLi及びLi合金が電解液との接触後に形成される表面被膜は、Li負極の充放電可逆性に大きな影響を及ぼし、デンドライト生成に大きく係わっている。即ち、Li二次電池の充放電サイクル寿命を左右する、Li負極の充放電効率に大きく係わっている。

【0005】 これに対し、2-メチルフラン等の添加剤を添加する方法 [J. Electrochem. Soc., 131, 2197 (1984) K. M. Abraham 等や松田等のJ. Power Sources, 26, 579 (1989)] やLiAsF₆ + エチレンカーボネート + 2-メチルテトラヒドロフランの系 [岡田等 Electrochem. Acta, 30, 1715 (1985)] 等が提案されているものの、界面抵抗が大きくなる等いまだ不十分である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は界面被膜抵抗が小さく、負極の充放電可逆性に優れた電気化学電池用電解液を提供することであり、更に、優れた負極の充放電効率を有する二次電池等の電気化学電池を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明は電解液の主成分もしくは添加剤としてジアルキル (C = 1~16) ピロカ

ーボネート及び／又はジアルキル (C = 1~16) オキサレートを含有せしめてなる、電気化学電池用電解液及びそれを用いた電気化学電池に係る。

【0008】 本発明の電気化学電池用電解液を用いることにより、Li負極の界面被膜抵抗を小さくすることができ、また良好な充放電サイクル寿命を有する電気化学電池を得ることができる。

【0009】 本発明で使用されるジアルキル (C = 1~16) ピロカーボネート及びジアルキル (C = 1~16) オキサレートは、例えば対応するクロル蟻酸エステルとソデイウムアルキルカーボネートとの反応 [Kovalenko, Zh. Obshch. Khim. 22, 1546 (1952)] 及びオキサリルクロリドと対応するアルコールとの反応で合成される。

【0010】 上記化合物を主成分とする電解液においては、イオン伝導性の点から、アルキル基の炭素数は1~4が好ましく、メチルもしくはエチルが更に好適である。混合アルキル置換体も同様に良好な結果を与える。これらの例としてはジメチルピロカーボネート、ジエチルピロカーボネート、メチルエチルピロカーボネート、メチルプロピルピロカーボネート、メチルブチルピロカーボネート及び／又はジメチルオキサレート、ジエチルオキサレート、メチルエチルオキサレート、メチルプロピルオキサレート、メチルブチルオキサレート等を挙げることができる。

【0011】 一方、添加剤として用いる場合、アルキル基の炭素数は大きくても良く、炭素数1~16のものを好適に用いることができる。例えば前例の他にメチルデシルピロカーボネート、エチルデシルピロカーボネート、エチルセチルピロカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルピロカーボネート及び／又はメチルデシルオキサレート、エチルデシルオキサレート、エチルセチルオキサレート、ジ-2-エチルヘキシルオキサレート等を挙げることができる。

【0012】 本発明においては公知の電気化学電池用の非プロトン性溶媒を用いることができる。このような溶媒としては例えばプロピレンカーボネート (PC)、エチレンカーボネート (EC)、ジエチルカーボネート (DEC)、ジメトキシエタン (DME)、テトラヒドロフラン (THF)、2-メチルテトラヒドロフラン、ジオキソラン等を挙げることができる。

【0013】 本発明の電解液に用いられる塩としては目的に応じ種々選択が可能であり、例えばアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、4級アンモニウム塩等を挙げることができる。具体的にはLiClO₄、LiBF₄、LiPF₆、LiAsF₆、CF₃SO₃Li、LiCl、NaBr、LiOCH₃、Mg(ClO₄)₂、Al(ClO₄)₃、(C₂H₅)₄NClO₄、テトラエチルアンモニウムトリレート等を例示できる。

【0014】 本発明は更に上記各電解液を用いた電気化

10

20

30

40

50

学電池にも係る。尚、本発明にいう電気化学電池とは、正電極及び負電極が電解液を介して接触し、かつ電解液により電子伝導が電氣的に分離されているもので、通常用いられているように電極間での全体の酸化還元反応が起電力を生じるか、または該電池にエネルギーを加えると、その状態が変化するように配置された2つの電極の組み合わせを言う。電気化学電池には1次及び2次電池、燃料電池、イオン選択センサー、電気化学的表示装置、電子積分器等が包含される。

【0015】

【実施例】以下本発明を実施例により説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。

【0016】実施例1

界面被膜抵抗による電解液の評価

ジメチルピロカーボネート (DMPY) : プロピレンカーボネート (PC) : ジメトキシエタン (DME) = 1 : 1 : 1 の重量比で調製した溶媒に1モル/lとなるように LiClO_4 を溶解し、この溶液を金属Liを電極とした測定セルに注入して10kHzから 10^{-3} Hzの間の複素 *

実施例2 ジメチルオキサレート : PC : DME = 1 : 1 : 1 12Ω

実施例3 メチルブチルピロカーボネート : PC : EC = 1 : 1 : 1 15Ω

実施例4 メチルデシルピロカーボネート : PC : ジオキソラン = 5 : 50 : 45

16Ω

実施例5 エチルセチルオキサレート : EC : DMC = 5 : 45 : 50 20Ω

実施例6 ジエチルピロカーボネート : EC : 2-メチル THF = 1 : 1 : 1

10Ω

実施例7 DMPY : ジプロピルオキサレート : PC : DME = 1 : 1 : 1 : 1

14Ω

実施例8 ジ-2-エチルヘキシルピロカーボネート : PC : EC = 1 : 1 : 1

18Ω

比較例2 EC : DMC = 1 : 1 73Ω

比較例3 2-メチルフラン : PC : DME = 5 : 50 : 45 90Ω

比較例4 2-メチルTHF : EC = 1 : 1 50Ω

【0021】実施例9

正極材として非晶質 V_2O_5 を活物質として70重量%、アセチレンブラックを25重量%、ポリテトラフルオロエチレンを5重量%配合した合剤ペレット (16mmφ、厚さ0.4mm) を用い、負極材としてリチウムアルミニウム合金 (リチウム含有率85%)、セパレータとして微孔性ポリプロピレンシートとポリプロピレン不織布、電解質として実施例1の電解質を用いて1円硬貨サイズのリチウム電池を作製した。

【0022】このリチウム電池を室温下、1mAの電流値、2V~3.5Vの電圧範囲で充放電試験を行い、充放電特性を評価した。充放電の繰返し数に対する放電容量の変化は300サイクル目においても初期の90%を保持しており、非常に良好な結果を示した。

【0023】実施例10

* インピーダンスを測定した。測定はSolartron 1250と1286を連結した複素インピーダンス測定装置を用いて行った。

【0017】得られたCole-Cole Plotは小さな円弧と低周波側に拡散律速を示す直線部分が認められ、この円弧の水平軸との交点から求めた界面被膜抵抗値は10Ωであつた。

【0018】比較例1

比較のため同様に調製し測定した、プロピレンカーボネート (PC) : ジメトキシエタン (DME) = 1 : 1 の電解液のCole-Cole Plotは大きな円弧のみを示し、その円弧の水平軸との交点から求めた界面被膜抵抗値は75Ωであつた。

【0019】実施例2~8及び比較例2~4

所定の重量比率で調製した溶媒に1モル/lとなるように LiClO_4 を溶解し、実施例1と同様に複素インピーダンス測定から求めた界面被膜抵抗値を以下にまとめて示す。

【0020】

重量混合比 1 : 1 : 0.05 のエチレンカーボネート (EC) / ジメトキシエタン (DME) / エチルセチルピロ

カーボネートに1.5モル/lの濃度で $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ を溶解せしめて電解液とし、熱処理した MnO_2 85wt%、アセチレンブラック 12wt%、ポリテトラフルオロエチレン 3wt% からなるカソードペレットとリチウムアノードを微孔性ポリプロピレンシートとポリプロピレン不織布からなるセパレータで対向させて1円硬貨サイズのリチウム電池を作成した。この電池を30kΩで2Vまで放電させ電池容量を測定したところ表1のように良好な結果を得た。このように本件化合物は添加剤としても良好な結果を示した。

【0024】

【表1】

放電温度	2 Vまでの放電容量
25℃	88mAh
0℃	80mAh
25℃	85mAh (60℃、1ヶ月貯蔵後)

【0025】実施例11

重量混合比1:1:1のプロピレンカーボネート (P C) /ジメトキシエタン (DME) /メチルエチルオキサレートに、1.5モル/lの濃度で $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ を溶解して電解液とし、正極材としては非晶質 V_2O_5 を活物質として70重量%、アセチレンブラックを25重量%、ポリテトラフルオロエチレンを5重量%配合した合剤ペレット (16mmφ、厚さ0.4mm)を用い、負極材としてリチウムアルミニウム合金 (リチウム含有率85%)、セパレータとして微孔性ポリプロピレンシートとポリプロピレン不織布を用いて1円硬貨サイズのリチウム電池を作製した。このリチウム電池を室温下、1mAの電流値、2V~3.5Vの電圧範囲で充放電試験を行い、充放電特性を評価した。充放電の繰り返し数に対する放電容量の変化は300サイクル目においても初期の90%を保持しており、非常に良好な結果を示した。

* 【0026】実施例12

重量混合比1:1:0.05のエチレンカーボネート (E C) /ジメトキシエタン (DME) /メチルデシルオキサレートに1.5モル/lの濃度で $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ を溶解して電解液とし、熱処理した MnO_2 85wt%、アセチレンブラック 12wt%、ポリテトラフルオロエチレン 3wt%からなるカソードペレットとリチウムアノードを微孔性ポリプロピレンシートとポリプロピレン不織布からなるセパレータで対向させて1円硬貨サイズのリチウム電池を作成した。この電池を30kΩで2Vまで放電させ電池容量を測定したところ表2のように良好な結果を得た。このように、本件化合物は添加剤としても良好な結果を示した。

【0027】

【表2】

*

放電温度	2 Vまでの放電容量
25℃	86mAh
0℃	80mAh
25℃	84mAh (60℃、1ヶ月貯蔵後)

【0028】

【発明の効果】本発明の電解液は、生成する界面被膜抵

抗が小さく、充放電可逆性に優れ、電気化学電池の負極の充放電効率と保存安定性を向上させることができる。